McDermott Will&Emery

Docket No.: 50024-028

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of

Mutsumi YANO, et al.

Serial No.: 10/808,395

Filed: March 25, 2004

Customer Number: 20277

Confirmation Number: 5556

Group Art Unit: 2811

Examiner:

SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

TRANSMITTAL OF CERTIFIED PRIORITY DOCUMENTS

Mail Stop CPD Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

For:

In accordance with the provisions of 35 U.S.C. 119, Applicants hereby claim the priority of:

Japanese Patent Application No.2003-091398 filed March 28, 2004. Japanese Patent Application No.2004-043598 filed February 19, 2004.

Certified copies are submitted herewith.

Respectfully submitted,

MCDERMQTT WILL & EMERY LLP

Registration No. 32,029

600 13th Street, N.W. Washington, DC 20005-3096 (202) 756-8000 JAH:blg Facsimile: (202) 756-8087

Date: July 2, 2004

WDC99 944120-1.050024.0028

McDermott Will & Emery LIP JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2003年 3月28日

願 番 묶 Application Number:

人

特願2003-091398

[ST. 10/C]:

[JP2003-091398]

出 願 Applicant(s):

三洋電機株式会社



特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2004年 1月29日





【書類名】

特許願

【整理番号】

NPA1030012

【提出日】

平成15年 3月28日

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

H05B 33/00

G09G 3/30

【発明者】

【住所又は居所】

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会

社内

【氏名】

矢野 睦

【発明者】

【住所又は居所】

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会

社内

【氏名】

高谷 和宏

【発明者】

【住所又は居所】

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会

社内

【氏名】

木本 衛

【特許出願人】

【識別番号】

000001889

【氏名又は名称】

三洋電機株式会社

【代理人】

【識別番号】

100098305

【弁理士】

【氏名又は名称】

福島 祥人

【電話番号】

06-6330-5625

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

032920

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 0006012

【プルーフの要否】

要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 固体電解コンデンサおよびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面に窒化ニオブ層が形成されたニオブからなる基体を備え、前記窒化ニオブ層表面に酸化ニオブからなる誘電体層が形成されたことを特徴とする固体電解コンデンサ。

【請求項2】 陽極は、前記基体および前記窒化ニオブ層よりなることを特徴とする請求項1記載の固体電解コンデンサ。

【請求項3】 前記誘電体層は窒素を含有しないことを特徴とする請求項1 または2記載の固体電解コンデンサ。

【請求項4】 前記室化ニオブ層が実質的に Nb_2 Nからなることを特徴とする請求項 $1\sim3$ のいずれかに記載の固体電解コンデンサ。

【請求項5】 前記基体、前記室化ニオブ層および前記誘電体層の総量に対する窒素の含有量が0.001重量%以上0.2重量%以下であることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の固体電解コンデンサ。

【請求項6】 前記基体、前記窒化ニオブ層および前記誘電体層の総量に対する窒素の含有量が0.001重量%以上0.08重量%以下であることを特徴とする請求項1~5のいずれかに記載の固体電解コンデンサ。

【請求項7】 ニオブからなる基体の表面を酸化させることにより酸化ニオブからなる誘電体層を形成し、前記誘電体層が形成された前記基体を窒素雰囲気中で熱処理することにより前記基体と前記誘電体層との間に窒化ニオブ層を形成し、陽極酸化することを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項8】 前記熱処理の温度は300℃以上920℃以下であることを 特徴とする請求項7記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項9】 前記熱処理の温度は300℃以上800℃以下であることを 特徴とする請求項7または8記載の固体電解コンデンサの製造方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、固体電解コンデンサおよびその製造方法に関するものである。

[0002]

【従来の技術】

ニオブは従来の固体電解コンデンサの材料であるタンタルに比べて誘電率が約 1.8倍大きいことから、次世代の高容量固体電解コンデンサの材料として注目 されている。

[0003]

しかしながら、固体電解コンデンサは、リフロー工程において高熱に晒された場合、酸化ニオブからなる誘電体層中の酸素の一部が陽極に拡散して、誘電体層の厚みが減少する。その結果、誘電体層中で漏れ電流が生じ易くなる。

$[0\ 0\ 0\ 4]$

固体電解コンデンサの実装時のリフロー工程において酸素拡散による静電容量の変化を抑制するために誘電体であるニオブ酸化物層中にニオブ窒化物領域を形成した固体電解コンデンサが提案されている(特許文献 1 参照)。

[0005]

【特許文献1】

特開平11-329902号公報

[0006]

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記のように窒化物が形成された従来の固体電解コンデンサに おいても、漏れ電流を十分に低減することができない。

[0007]

本発明の目的は、漏れ電流が低減された固体電解コンデンサおよびその製造方法を提供することである。

[0008]

【課題を解決するための手段および発明の効果】

第1の発明に係る固体電解コンデンサは、表面に窒化ニオブ層が形成されたニオブからなる基体を備え、窒素ニオブ層表面に酸化ニオブからなる誘電体層が形成されたものである。

[0009]

本発明に係る固体電解コンデンサにおいては、ニオブからなる基体と酸化ニオブからなる誘電体層との間に窒化ニオブ層が存在する。窒化ニオブ層は、化学的に安定かつ耐熱性に優れているため、実装工程で加熱された場合でも、誘電体層の一部の酸素が基体に拡散することを阻止することができる。それにより、酸素の拡散による誘電体層の厚みの減少が防止される。その結果、漏れ電流が低減される。

[0010]

陽極は、基体および窒化ニオブ層よりなってもよい。誘電体層は窒素を含有しないことが好ましい。この場合、誘電体層の酸化物の領域と窒化ニオブ層の窒化物の領域とが明確に分離している。それにより、窒化ニオブ層が緻密で均一に形成され、誘電体層の一部の酸素が基体に拡散することを窒化ニオブ層により確実に阻止することができる。したがって、酸素の拡散による誘電体層の厚みの減少が確実に防止され、漏れ電流がさらに低減される。

$[0\ 0\ 1\ 1]$

窒化ニオブ層が実質的にNb₂ Nからなることが好ましい。この場合、誘電体層の一部の酸素が基体に拡散することが窒化ニオブ層中のNb₂ Nにより確実に阻止される。したがって、酸素の拡散による誘電体層の厚みの減少が確実に防止され、漏れ電流が十分に低減されると思われる。

$[0\ 0\ 1\ 2]$

基体、窒化ニオブ層および誘電体層の総量に対する窒素の含有量が 0.001 重量%以上 0.2重量%以下であることが好ましい。この場合、窒化ニオブ層中 にNb₂Nが緻密かつ均一に形成されるので、漏れ電流が十分に低減される。

$[0\ 0\ 1\ 3]$

中でも、基体、窒化ニオブ層および誘電体層の総量に対する窒素の含有量が 0 . 0 0 1 重量%以上 0 . 0 8 重量%以下であることがより好ましい。この場合、窒化ニオブ層中にNb₂ Nがより緻密かつ均一に形成されるので、漏れ電流が一層低減される。

[0014]

第2の発明に係る固体電解コンデンサの製造方法は、ニオブからなる基体の表面を酸化させることにより酸化ニオブからなる誘電体層を形成し、誘電体層が形成された基体を窒素雰囲気中で熱処理することにより基体と誘電体層との間に窒化ニオブ層を形成し、陽極酸化するものである。

[0015]

本発明に係る固体電解コンデンサの製造方法によれば、ニオブからなる基体と酸化ニオブからなる誘電体層との間に窒化ニオブ層が形成される。窒化ニオブ層は、化学的に安定かつ耐熱性に優れているため、実装工程で加熱された場合でも、誘電体層の一部の酸素が基体に拡散することを阻止することができる。それにより、酸素の拡散による誘電体層の厚みの減少が防止される。その結果、漏れ電流が低減される。

[0016]

熱処理の温度は300 \mathbb{C} 以上920 \mathbb{C} 以下であることが好ましい。この場合、 窒化ニオブ層中に \mathbb{N} b $2\mathbb{N}$ \mathbb{N} が緻密かつ均一に形成されるので、漏れ電流が十分に 低減される。

[0017]

中でも、熱処理の温度は300 C以上800 C以下であることがより好ましい。この場合、窒化ニオブ層中に Nb_2 Nがより緻密かつ均一に形成されるので、漏れ電流が一層低減される。

[0018]

【発明の実施の形態】

以下、本発明を実施の形態に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記 実施の形態に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において 適宜変更して実施することが可能なものである。

$[0\ 0\ 1\ 9]$

図1は本発明の一実施の形態に係る固体電解コンデンサの構造図である。

図1に示すように、固体電解コンデンサ100においては、陽極1の表面に、 誘電体層2、導電性高分子層3、カーボン層4および銀ペイント層5が順に形成 されている。陽極1は、ニオブからなる基体(以下、ニオブ基体と呼ぶ。)1 a およびNb2 Nからなる窒化物層1bにより形成される。

[0020]

銀ペイント層 5 には、導電性接着剤 6 を介して陰極端子 8 が接続され、ニオブ 基体 1 a に陽極端子 7 が接続されている。陽極端子 7 および陰極端子 8 の端部が 外部に引き出されるようにモールド外装樹脂 9 が形成されている。

[0021]

ニオブ基体 1 a は、ニオブ粒子の多孔質焼結体からなる。ニオブ粒子の多孔質焼結体は大きな表面積を有するため、大容量化が可能となる。誘電体層 2 は絶縁性の高い酸化ニオブ(N b $_2O_5$)からなる。

[0022]

導電性高分子層 3 は、ポリピロール、ポリチオフェン等の導電性高分子からなる。なお、本実施の形態では、電解質として導電性高分子層 3 を用いているが、これに限定されず、電解質として二酸化マンガン等の他の材料を用いてもよい。カーボン層 4 はカーボンペーストからなり、銀ペイント層 5 は、銀粒子、保護コロイドおよび有機溶媒を混合することによる銀ペーストからなる。

[0023]

次に、本発明の実施の形態に係る固体電解コンデンサ100の製造方法について説明する。

[0024]

まず、ニオブ粒子の粉体を焼結させることにより多孔質焼結体からなるニオブ 基体1aを形成する。この場合、ニオブ粒子間が溶着する。

[0025]

次に、ニオブ基体 1 a をリン酸水溶液中で酸化させることにより、ニオブ基体 1 a の表面に酸化ニオブ (N b $_2$ O $_5$) からなる誘電体層 2 を形成する。

[0026]

次いで、誘電体層2が形成されたニオブ基体1aを窒素雰囲気中で加熱する。 それにより、誘電体層2が還元され、ニオブ基体1a内に窒素が拡散される。そ の結果、ニオブ基体1aの表面に窒化ニオブ層1bが形成される。その後、窒化 ニオブ層1bが形成されたニオブ基体1aをリン酸水溶液中で再び酸化させる。

[0027]

続いて、電解重合等によりポリピロールまたはポリチオフェン等の導電性高分子からなる導電性高分子層3で誘電体層2の表面を被覆する。この場合、導電性高分子層3が多孔質焼結体の表面の誘電体層2の隙間を埋めるように誘電体層2の表面に形成される。

[0028]

その後、導電性高分子層 3 上にカーボンペーストを塗布することにより、導電性高分子層 3 上にカーボン層 4 を形成する。さらに、カーボン層 4 上に銀ペーストを塗布し、所定の温度で乾燥させることによりカーボン層 4 上に銀ペイント層 5 を形成する。銀ペイント層 5 に導電性接着剤 6 を介して陰極端子 8 を接続する。また、ニオブ基体 1 a に陽極端子 7 を接続する。

[0029]

その後、陽極端子7および陰極端子8の端部が外部に引き出されるようにモールド外装樹脂9を形成する。以上の方法により、固体電解コンデンサ100が作製される。

[0030]

本実施の形態の固体電解コンデンサ100においては、ニオブ基体1aと誘電体層2との間に窒化ニオブ層1bが形成される。窒化ニオブ層1bは、化学的に安定しておりかつ耐熱性に優れているため、リフロー工程等の熱処理においても、誘電体層2の一部の酸素がニオブ基体1aに拡散することを阻止することができる。したがって、誘電体層2の厚みが減少せず、漏れ電流が低減される。

[0031]

なお、本実施の形態では、固体電解コンデンサのニオブ基体 1 a として、ニオブの多孔質焼結体を用いたが、これに限定されるものではなく、例えば、ニオブ箔を用いてもよい。

[0032]

【実施例】

以下の実施例では、コンデンサを作製し、評価を行った。

[0033]

(実施例1)

実施例1では、次の方法で図2に示すコンデンサを作製した。

[0034]

(酸化ステップ1)

まず、ニオブ基体1 a として厚さ0. 1 mmのニオブ箔を用いた。そのニオブ 基体1 a を 6 0 ℃に保持した0. 5 重量%のリン酸水溶液中において 4 5 V の定 電圧で 3 0 分間酸化させ、ニオブ基体1 a の表面に酸化ニオブからなる誘電体層 2 を形成した。

[0035]

(窒化ステップ)

[0036]

(酸化ステップ2)

続いて、ニオブ基体1aを60℃に保持した0.5重量%のリン酸水溶液中で再び酸化させた。このようにして、実施例1のコンデンサを作製した。

[0037]

(比較例1)

比較例1では、実施例1で用いたニオブ基体1aと同一の厚さ0.1mmのニオブ箔からなるニオブ基体を用い、実施例1の酸化ステップ1のみを行った。このようにして、比較例1のコンデンサを作製した。すなわち、比較例1のコンデンサは、窒化ニオブ層を有さない。

[0038]

(比較例2)

比較例2では、次の方法でコンデンサを作製した。

[0039]

(窒化ステップ)

実施例1で用いたニオブ基体1aと同一の厚さ0.1mmのニオブ箔からなる

ニオブ基体を窒素雰囲気中で600℃の温度で5分間熱処理し、ニオブ基体の表面に窒化ニオブ層を形成した。

[0040]

(酸化ステップ)

次に、そのニオブ基体を60℃に保持した0.5重量%のリン酸水溶液中において45 Vの定電圧で30分間酸化させ、ニオブ基体の表面に酸化ニオブからなる誘電体層を形成した。このようにして、比較例2のコンデンサを作製した。

[0041]

この方法によると、酸化ニオブからなる誘電体層中に窒化ニオブが形成される とされている(特許文献1参照)。

[0042]

(評価)

まず、実施例1のコンデンサの窒素の濃度を熱伝導度法(JIS G 1201)により定量分析した。その結果、実施例1のコンデンサには、0.02重量%の窒素が含有されていた。

[0043]

続いて、粉末X線回折を用いて実施例1のコンデンサの同定を行った結果、ニオブおよびN b $_2$ Nの回折パターンが認められた。また、同様にして比較例2 のコンデンサの同定を行った結果、ニオブおよびN b $_2$ Nの回折パターンが認められた。

$[0\ 0\ 4\ 4\]$

次に、実施例1および比較例1, 2のコンデンサについて、ESCA (Electr on Spectroscopy for Chemical Analysis) にてニオブ、酸素および窒素の分布 状態を確認し、漏れ電流を測定した。

[0045]

図3、図4および図5はそれぞれ実施例1、比較例1および比較例2のコンデンサについてのESCAによる測定結果を示す図である。図3、図4および図5において、縦軸はコンデンサ中の元素の含有量を示し、横軸はスパッタ時間を示す。スパッタ時間は、コンデンサの厚み方向の位置に対応する。

[0046]

図3に示すように、実施例1のコンデンサの誘電体層2は、酸素およびニオブを含有し、窒素を含有しない。一方、窒化ニオブ層1bは、ニオブおよび窒素を含有し、酸素を含有しない。このように、実施例1のコンデンサでは、酸化ニオブからなる誘電体層2と窒化ニオブ層1bとが明確に分離されている。

[0047]

図4に示すように、比較例1のコンデンサの誘電体層は、酸素およびニオブを 含有し、窒化ニオブ層は存在していない。すなわち、誘電体層がニオブ基体の表 面に直接形成されている。

[0048]

図5に示すように、比較例2のコンデンサの誘電体層は、酸素、窒素およびニオブを含有している。表面から内側に酸素の含有量が減少し、窒素の含有量が増加する。すなわち、比較例2のコンデンサでは、酸素と窒素とが共存する領域が存在し、酸化ニオブと窒化ニオブとが混在している。

[0049]

次に、実施例1および比較例1,2のコンデンサの熱処理後の漏れ電流を測定した。図6は、実施例1のコンデンサの漏れ電流の測定方法を示す模式図である

[0050]

まず、実施例1のコンデンサを300℃で30分間熱処理を施した。

$[0\ 0\ 5\ 1]$

比較例1,2のコンデンサについても、同様の方法で、熱処理後の漏れ電流を 測定した。それらの測定結果を表1に示す。なお、表1においては、実施例1お よび比較例1,2のコンデンサの漏れ電流の測定結果を実施例1の測定結果を1 00として規格化し、規格化した漏れ電流の値を示している。

[0052]

【表1】

	漏れ電流
実施例1	100
比較例1	1000
比較例2	600

[0053]

表1に示すように、比較例1のコンデンサは、実施例1のコンデンサの10倍の漏れ電流を生じる。また、比較例2のコンデンサは、実施例1のコンデンサの6倍の漏れ電流を生じる。以上のことから、実施例1のコンデンサでは、ニオブ基体1aと誘電体層2との間に形成された窒化ニオブ層1bにより漏れ電流が低減されることがわかる。

[0054]

(実施例2~15)

次に、実施例2~15においては、窒素の含有量と漏れ電流との相関性についての検証を行った。

[0055]

ここで、実施例 $2 \sim 15$ においては、実施例 1 のコンデンサの作製工程における窒化ステップの処理温度を 120 $\mathbb{C} \sim 1000$ \mathbb{C} まで変化させ、コンデンサを作製した。実施例 $2 \sim 15$ における窒化ステップの処理温度は、それぞれ、120 $\mathbb{C} \sim 200$ $\mathbb{C} \sim 250$ $\mathbb{C} \sim 300$ $\mathbb{C} \sim 600$ $\mathbb{C} \sim 700$ $\mathbb{C} \sim 800$ $\mathbb{C} \sim 870$ $\mathbb{C} \sim 900$ $\mathbb{C} \sim 920$ $\mathbb{C} \sim 940$ $\mathbb{C} \sim 970$ \mathbb{C} および 1000 \mathbb{C} である。他の作製条件は実施例 1 と同様である。なお、実施例 6 のコンデンサは、実施例 1 で作製したコンデンサと同じである。

[0056]

(評価)

実施例 $2 \sim 15$ のコンデンサについて窒素含有量、漏れ電流および粉末 X 線回折により同定された化合物を表 2 に表す。

[0057]

なお、表 2 においても、表 1 と同様に、実施例 $2 \sim 1$ 5 のコンデンサの漏れ電流の測定結果を実施例 1 のコンデンサの漏れ電流の測定結果を 1 0 0 として規格化し、規格化した漏れ電流の値を示している。

[0058]

【表2】

	漏れ	処理	窒素	同定された
	電流	温度	含有量	化合物
		(℃)	(重量%)	
実施例2	450	120	0.0005	Nb
実施例3	350	200	0.00075	Nb
実施例4	300	250	0.00085	Nb. Nb ₂ N
実施例 5	120	300	0.001	Nb. Nb ₂ N
実施例6	100	600	0.02	Nb. Nb ₂ N
実施例7	105	700	0.05	Nb. Nb ₂ N
実施例8	110	800	0.08	Nb. Nb ₂ N
実施例 9	170	850	0.09	Nb. Nb ₂ N
実施例10	180	870	0.12	Nb. Nb ₂ N
実施例11	195	900	0.17	Nb. Nb ₂ N
実施例12	200	920	0.20	Nb. Nb ₂ N
実施例13	400	940	0.22	Nb. Nb ₂ N. NbN
実施例14	450	970	0.25	Nb. Nb ₂ N. NbN
実施例15	550	1000	0.45	Nb. Nb ₂ N. NbN

[0059]

表2に示すように、処理温度の上昇に伴って窒素含有量が増加している。したがって、処理温度を調整することにより窒素含有量を制御することができる。

[0060]

窒素含有量が0.001重量%から0.20重量%の範囲で漏れ電流が十分に減少している。また、窒素含有量が0.001重量%から0.08重量%の範囲で漏れ電流が著しく減少している。

[0061]

したがって、窒素含有量が0.001重量%以上0.20重量%以下であることが好ましく、窒素含有量が0.001重量%以上0.08重量%以下であることがより好ましい。また、処理温度は、300℃以上920℃以下であることが

好ましく、処理温度は、300℃以上800℃以下であることがより好ましい。

[0062]

また、窒素含有量が0.00085重量%から0.20重量%の範囲では、Nb およびNb 2 Nが検出された。一方、窒素含有量が0.22重量%以上の場合には、Nb 、Nb 2 NおよびNb Nが検出された。

[0063]

したがって、窒化ニオブ層 1 b が N b 2 N からなる場合に漏れ電流が低減され、窒化ニオブ層 1 b が N b N を含む場合には、漏れ電流の低減効果が小さいことがわかる。これは、N b 2 N が N b N に比べて耐熱性に優れるため、誘電体層 2 中の酸素がニオブ基体 1 a に拡散することを十分に阻止することができるためであると推察される。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の一実施の形態に係る固体電解コンデンサの構造図である。

【図2】

実施例1のコンデンサの陽極および誘電体の断面図である。

【図3】

実施例1のコンデンサについてのESCAによる測定結果を示す図である。

【図4】

比較例1のコンデンサについてのESCAによる測定結果を示す図である。

図5

比較例2のコンデンサについてのESCAによる測定結果を示す図である。

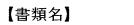
【図6】

実施例1のコンデンサの漏れ電流の測定方法を示す模式図である。

【符号の説明】

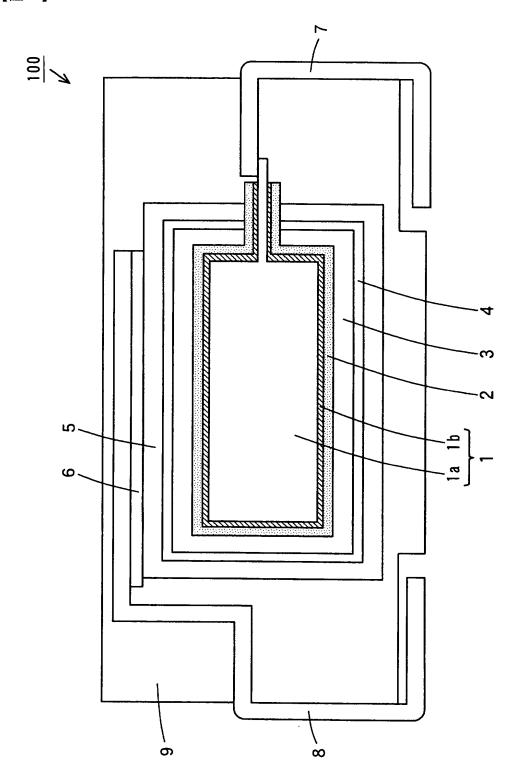
- 1 陽極
- 1a ニオブ基体
- 1b 窒化ニオブ層
- 2 誘電体層

- 3 導電性高分子層
- 4 カーボン層
- 5 銀ペイント層
- 6 導電性接着剤
- 7 陽極端子
- 8 陰極端子
- 9 モールド外装樹脂
- 40 リン酸水溶液
- 4 2 容器
- 100 固体電解コンデンサ

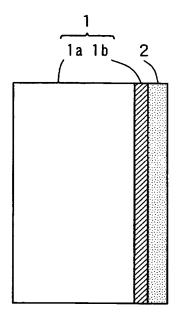


図面

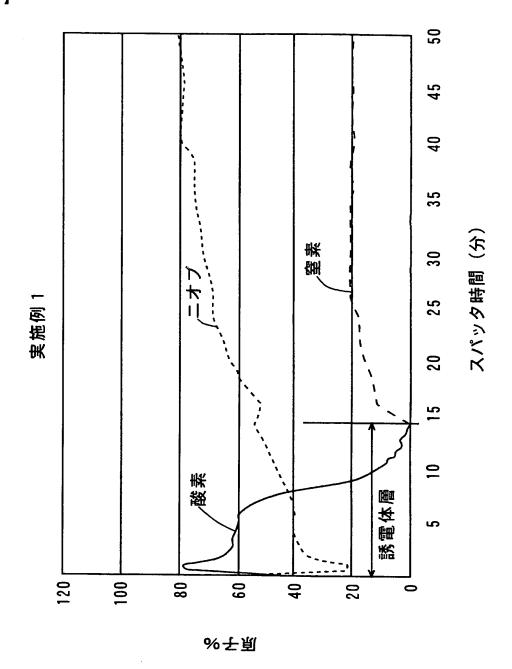
【図1】



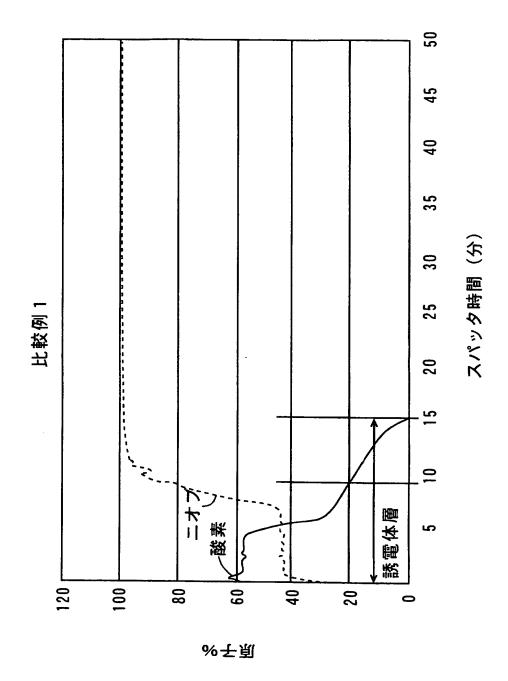
【図2】



【図3】

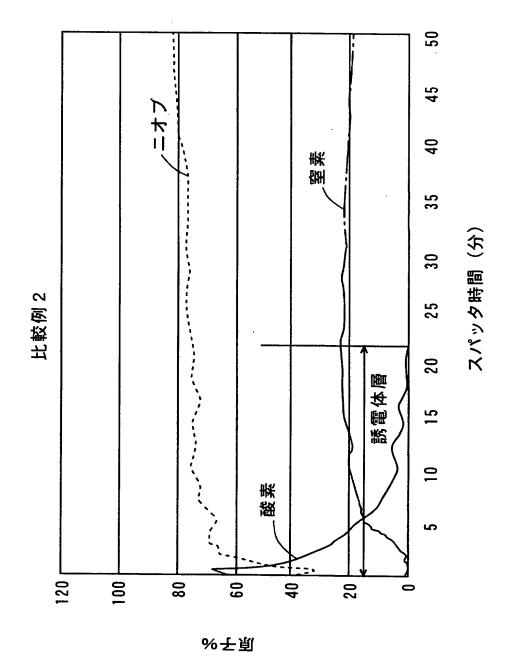


【図4】



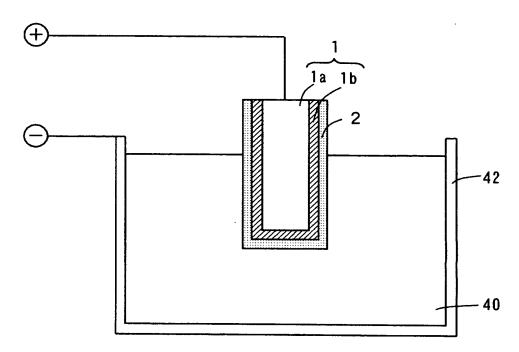
出証特2004-3004025

【図5】



出証特2004-3004025





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 漏れ電流が低減された固体電解コンデンサおよびその製造方法を提供することである。

【解決手段】 固体電解コンデンサ100は、ニオブ基体1aと窒化ニオブ層1bからなる陽極1において、窒化ニオブ層1bの表面に酸化ニオブからなる誘電体層2が形成されたものである。この固体電解コンデンサ100では、ニオブ基体1a、窒化ニオブ層1bおよび誘電体層2の総量に対する窒素の含有量が0.001重量%以上0.08重量%以下であることが好ましい。

【選択図】 図1

特願2003-091398

出願人履歴情報

識別番号

[000001889]

1. 変更年月日

1993年10月20日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

氏 名

三洋電機株式会社